

L13 ANSWER 117 OF 120 CA COPYRIGHT 2002 ACS  
AN 114:103672 CA  
TI Poly(ethylene terephthalate) compositions for blow molding  
IN Suzuki, Masaru; Shimizu, Yuzo; Okasaka, Hidesada  
PA Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Japan  
SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 5 pp.  
CODEN: JKXXAF  
DT Patent  
LA Japanese  
IC ICM **C08L067-02**  
CC 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)  
Section cross-reference(s): 38  
FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 02276856	A2	19901113	JP 1990-28346	19900209
	JP 03027584	B4	19910416		

AB The title compns. with good transparency and dimensional stability comprise PET (crystallinity 40-70%, MeCHO content <5 ppm) and 3-20 mol% 2,6-naphthalenedicarboxylic acid (I)-copolymd. PET, in which content of I in the total polymer mixt. is 0.5-5 mol%. Thus, 90 parts cryst. PET (crystallinity 57%, MeCHO content 1.4 ppm) and 10 parts 10 mol% I-copolymd. PET were blended and injection molded to give a 4-mm plate with haze 5.8% and MeCHO content 7.3%, vs. 12 and 7.0, resp., for a cryst. PET plate.

ST transparency PET blend blow molding; dimensional stability PET blend molding; naphthalenedicarboxylate polyester blend PET molding; acetaldehyde content redn polyester molding

IT Transparent materials  
(blends of PET and naphthalenedicarboxylate-copolymd. PET as, dimensionally stable with low acetaldehyde content, for blow molding)

IT Plastics, molded  
FL: USES (Uses)  
(blends of PET and naphthalenedicarboxylate-copolymd. PET, transparent, dimensionally stable with low acetaldehyde content, for blow molding)

IT Polyesters, uses and miscellaneous  
RL: USES (Uses)  
(naphthalenedicarboxylate-contg., PET-blends, transparent, dimensionally stable with low acetaldehyde content, for blow molding)

IT **25915-92-8**, Ethylene glycol-2,6-naphthalenedicarboxylic acid-terephthalic acid copolymer  
PL: USES (Uses)  
(PET-blends, transparent, dimensionally stable with low acetaldehyde content, for blow molding)

IT 25038-59-9, Poly(ethylene terephthalate), properties  
FL: PRP (Properties)  
(naphthalenedicarboxylate-copolymd. PET-blends, transparent, dimensionally stable with low acetaldehyde content, for blow molding)

## ⑫ 公開特許公報 (A)

平2-276856

⑬ Int. Cl. 5

C 08 L 67/02

識別記号

LPD

庁内整理番号

8933-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)11月13日

審査請求 有 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 中空成形用ポリエチレンテレフタレート配合物

⑯ 特 願 平2-28346

⑰ 出 願 昭56(1981)9月11日

⑱ 特 願 昭56-142459の分割

⑲ 発明者 鈴木 勝 静岡県三島市文教町1丁目4845番地 東レ株式会社三島工場内

⑲ 発明者 清水 有三 静岡県三島市文教町1丁目4845番地 東レ株式会社三島工場内

⑲ 発明者 岡阪 秀真 静岡県三島市文教町1丁目4845番地 東レ株式会社三島工場内

⑳ 出願人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

㉑ 代理人 弁理士 斎藤 武彦 外1名

## 明細書

ポリエステル、特にポリエチレンテレフタレートは優れた

1. [発明の名称]  
中空成形用ポリエチレンテレフタレート配合物  
物理的性質、化学的性質を有しているので、繊維、フィルム、  
プラスチック成形分野などで広く用いられている。2. [特許請求の範囲]  
結晶化度が40%以上、70%未満で、アセトアルデヒド含有量が5ppm未満であるポリエチレンテレフタレートおよびカルボン酸共重合成分を3~20モル%共重合せしめた変成ポリエチレンテレフタレートからなり、かつ該共重合成分が全重合体混合物中0.5~5モル%を占めることを特徴とする中空成形用ポリエチレンテレフタレート配合物。  
従来プラスチック中空成形品向け樹脂としては主としてポリ塩化ビニルが用いられてきたが、近年、該ポリマの衛生問題により、食品向け中空成形容器の分野でその使用が制限を受けるようになつてきた。一方、ポリエチレンテレフタレートは、前述の通り、優れた諸特性を有しているにもかかわらず、中空成形分野、特に食品容器分野への進出が十分でなかつた。この原因は、主に、ポリマの溶融時の粘度が低いことおよび結晶化が速く製品が白化しやすいために製品中にアセトアルデヒドが残存することにつながつた。これらの問題のうち前者に対しては成形技術の観点から各種の改良がなされ、一方ポリ塩化ビニルの代替としての機能をもつようになつたが、依然としてポリエチレンテレフタレートには、アセト

## 3. [発明の詳細を説明]

本発明は中空成形用ポリエチレンテレフタレート配合物に関する。詳しくは透明性、寸法安定性に優れかつアセトアルデヒド含有量の少ない中空成形用ポリエチレンテレフタレート配合物に関するものである。

アルデヒドを含有するため、充填物の味や臭が変化してしまうという欠点がある。

ポリエチレンテレフタレート製食品容器中のアルデヒド含有量は15ppm以下、好ましくは10ppm以下であることが食品の味、臭を変化させないための必要条件である。

ポリエチレンテレフタレート中のアセトアルデヒドを減少せしめる方法として、具体的には、減圧、あるいは不活性気流下に190°C以上、融点以下の温度で数時間乃至数十時間処理するいわゆる固相重合法が知られている。しかしながら、固相重合処理は、ポリエチレンテレフタレートチップ表面に強固な結晶が生成するためか、固相重合したチップを用いて得られる中空成形品は透明性が十分でないという欠点を有する。この透明性は成形時のポリマ温度を通常より高めることにより、解決できるが、溶融ポリマ温度を高めることは該ポリマの熱分解を促進するためポリエチレンテレフタレート中

レフタレートおよび共重合成分を3~20モル%共重合せしめた変成ポリエチレンテレフタレートからなりかつ該共重合成分が全重合体混合物中0.5~5モル%を占める中空成形用ポリエチレンテレフタレート配合物を提供するものである。

本発明で用いられる結晶化度が40%以上、70%未満で、アセトアルデヒド含有量が5ppm以下であるポリエチレンテレフタレートは、溶融重合で得たポリエチレンテレフタレートを減圧下または不活性ガス気流下において、通常190°C以上融点より約10°C低い温度範囲で少なくとも2時間固相重合せしめることによつて得ることができる。

ここでいうポリエチレンテレフタレートの結晶化度は密度より求めたものである。密度の測定は密度勾配管法により求めたものであり、軽液としてn-ヘプタン、重液として四塩化炭素を連続的に混合し用いた。密度より結晶化度を求めるには下式を用いる。

のアセトアルデヒド含有量の増加をもたらすという大きな欠点を伴なう。

一方、ポリエチレンテレフタレート中空成形品の透明性を向上せしめる方法として、ポリエチレンテレフタレートに対して第3成分を共重合する方法が一般的に知られている。この場合、ポリマが難結晶性となるため当然ながら、透明性は向上するものの、ポリマの融点が低下してくる。その結果、高溫下ではチップ同志が融着しやすくなり、低アセトアルデヒド化のための高溫処理が、極めて困難となる。

かかる実状に鑑み、本発明者らは食品容器等に適したポリエチレンテレフタレート中空成形品の透明性、耐衝撃性、寸法安定性、低アセトアルデヒド化を同時に達成すべく試験した結果、本発明に到達したものである。

すなわち本発明は、結晶化度が40%以上、70%未満で、アセトアルデヒド含有量が5ppm未満であるポリエチレンテ

$$\text{結晶化度} (\%) = \frac{\rho_c - \rho_a}{\rho_c - \rho_0} \times 100$$

ただし、 $\rho$ は試料の密度、 $\rho_a$ は非晶部の密度 1.335 (g/cm<sup>3</sup>)

$\rho_0$ は結晶部の密度 1.455 (g/cm<sup>3</sup>)

またポリエチレンテレフタレート中のアセトアルデヒド含有量は、たとえば液体窒素中でポリエチレンテレフタレートを該粉末に粉碎して、この粉末を島津製作所製4CM型ガスクロマトグラフ中に入れ165°Cに加熱し、標準に対する生成ピークを比べて遊離したアセトアルデヒド量を求めることにより測定される。

ポリエチレンテレフタレート成形品中のアルデヒド量は15ppm以下、好ましくは10ppm以下にすることが食品の味、臭を変化させないための必要条件である。

かくして得られた結晶化ポリエチレンテレフタレートのみを用いて得た中空成形品は、前述の如くの理由で、成形品の

透明性と低アセトアルデヒド化とを両立させることは事実上若しく困難である。かかる問題に対し、本発明者らは、上記した特性を有する結晶化ポリエチレンテレフタレートに、共重合成分を3～20モル%共重合せしめた変成ポリエチレンテレフタレートを共重合成分が全重合体混合物中0.5～5モル%を占めるように配合することによつて、驚くべきこととに得られる中空成形品の透明性と低アルデヒド化とを両立させることができることを見出したのである。

変性ポリエチレンテレフタレートにおける共重合成分はポリエチレンテレフタレートを溶融重合で得る際にこれに共重合させうるものであれば本質的にはいづれてもよく、例えばイソフタル酸、フタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、シクロヘキサンジカルボン酸、シクロベンタジカルボン酸の如きの脂肪族、脂環族ジカルボン酸、ジオール成分としてはプロピ

される。配合割合は、共重合成分が全重合体混合物中0.5～5モル%を占めるような割合であることが必要である。該配合物中の共重合成分が0.5モル%未満のときは成形品の透明性が悪化し、5モル%を越えると寸法安定性に劣る欠点が生じる。

また本発明に用いられるポリエチレンテレフタレートの極限粘度は特に限定されないが好ましくは結晶化ポリエチレンテレフタレート成分が0.65～1.3であり、該共重合成分が0.55～1.2である。かくして得られたポリエチレンテレフタレート配合物は中空成形に供される。

成形品の製造方法は、押出成形あるいは射出成形、あるいは射出／押出併用成形法が適用されるが、真空成形、プローカ成形、一軸または二軸延伸成形と組合せて用いることができる。このうち特に成形機内のポリマ滞留時間の短い、すなわちポリマの結晶核が完全に融解しきれない、換言すれば得ら

レングリコール、2-2-ジメチル-1-3プロパンジオール、1-3-プロパンジオール、1-3-ブタンジオール、1-4-ブタンジオール、1-5-ベンタジオール、1-6-ヘキサンジオール、1-2-シクロヘキサンジメタノール、1-3-シクロヘキサンジメタノール、1-4-シクロヘキサンジメタノール、2,2-ビス(4-β-ヒドロキシフェニル)プロパン、ジェチレングリコール、トリエチレングリコール等が挙げられる。該共重合成分の共重合割合は3～20モル%である。共重合成分量が3モル%以下の場合は、成形品の透明性と低アルデヒド化の両者をバランスよく満足させることができない。また20モル%を越えると溶融成形前のポリマ乾燥が十分行なえず、結果として成形品中のアルデヒド含量が高まり好ましくない。

かかる変性ポリエチレンテレフタレートは通常固相重合に供する前の状態で結晶化ポリエチレンテレフタレートと配合

れる成形品の透明性が懸念されるような、射出成形に供した場合に、良好な透明性と低アセトアルデヒド化が達成されるので特に好ましい。

また該両配合成分のいづれかまたは両者に、必要に応じて従来公知の顔料、染料、静電防止剤、耐候剤、滑剤等を添加することは全く自由である。

かくして得られたポリエチレンテレフタレート成形品は透明性、低アルデヒド性に優れ、特に食品、化粧品、雑貨等の充てん・包装材料として極めて優れているものである。

以下実施例を挙げて本発明を具体的に説明するが本発明はこれらの例のみに限定されるものではない。実施例中の特性値は次の方法により測定した。

ヘイズ：ASTM-D-1003-59Tに準じ、厚み4mmの射出角板について測定した。

極限粘度：0-クロロフェノール溶媒を用い25℃で測定した。

## 実施例 1.

テレフタル酸ジメチルとエチレングリコールのエステル交換反応に引きつづく重縮合反応によつて極限粘度 0.54、平均長さ 3 mm × 長径 3 mm × 短径 2 mm の円柱状チップを得る。

該ポリエステルチップを 150°C、3 時間熱風乾燥した後、加熱窒素気流下で 220°C、1.5 時間連続的に固相重合を行ない 90 重量部を採取した。

得られた結晶性ポリエチレンテレフタレートはアセトアルデヒド含量 1 ppm、結晶化度 63%、極限粘度 0.90 を有していた。一方、イソフタル酸成分を 1.0 モル% 共重合した極限粘度 0.62 を有するポリエチレン(テレ/イソ)フタレート共重合チップを 130°C、1 時間の予備乾燥後 150°C、2 時間本乾燥し 10 重量部を採取した。次いで両者を混合した後シリンドー温度 275°C の射出成形機を用い内容積 2.7 cc、重量 2.6 g の円筒状有底バリソンを得、105°C の雰囲気下で二

軸延伸を行ない内容積 4.0 cc の 2 軸延伸ボトルを得た。得られたボトルポリマー中のアセトアルデヒド含量は 7.6 ppm でかつ透明性に優れていた。(同一条件で射出した 4 mm 厚みの射出板ヘイズは 5.6 % であつた)。

一方、結晶性ポリエチレンテレフタレートのみで射出成形したものはアセトアルデヒド含量 7.0 ppm であつたが、射出板ヘイズは 12 % と透明性に劣つていた。

## 実施例 2.

減圧下 217°C で固相重合した結晶化度 57%、アセトアルデヒド含量 1.4 ppm、極限粘度 0.72 を有する結晶化ポリエチレンテレフタレート 90 重量部とあらかじめ 160°C、3 時間乾燥したジエチレングリコール成分を 7 モル% 共重合した極限粘度 0.62 を有する共重合ポリエチレンテレフタレートチップ 10 重量部を混合し、シリンドー温度 280°C の射出成形機を用い 4 mm 厚の射出板を得た。

## 手 続 補 正 書

平成 2 年 3 月 12 日

特許庁長官 吉田文毅 殿

## 1. 事件の表示

平成 2 年特許願第 28346 号

## 2. 発明の名称

中空成形用ポリエチレンテレフタレート配合物

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 三井石油化学工業株式会社

## 4. 代理人

107  
住所 東京都港区赤坂 1 丁目 1 番 18 号  
赤坂大成ビル (電話 582-7161)

氏名 弁理士 (7175) 斎藤武彦



## 5. 補正により増加する発明の数 なし

## 6. 補正の対象

明細書の特許請求の範囲および発明の詳細な説明

特許出願人 三井石油化学工業株式会社

代理人 弁理士 斎藤武彦

同 弁理士 川瀬良治



## 7 補正の内容

- (1) 特許請求の範囲を別紙のとおり補正する。
- (2) 明細書（以下同じ）5頁1行の「共重合成分」を「2, 6-ナフタレンジカルボン酸成分」と補正する。
- (3) 7頁11行～8頁7行の「させうる～挙げられる。」を「させうるものであり本発明では2, 6-ナフタレンジカルボン酸成分が用いられる。」と補正する。
- (4) 11頁1行の「実施例1」を「参考例1」と補正する。
- (5) 12頁8行の「実施例2」を「参考例2」と補正する。
- (6) 13頁2行の後に次の文を挿入する。

## 「実施例1

減圧下217℃で固相重合した結晶化度57%、アセトアルデヒド含有量1.4ppm、極限粘度0.72を有する結晶性ポリエチレンテレフタレート90重量部と、あらかじめ160℃、3時間乾燥した2, 6-ナフタレンジカルボン酸成分を10モル%共重合した極限粘度0.85を有する共重合ポリエチレンテレフタレートチップ10重量部を混合し、シリカー温度280℃の射出成形機を用い4mm厚の射出板を得た。該射出板のヘイズ値は5.896で、アセトアルデヒド含有量7.3ppmであり、透明性、低アセトアルデヒド性共に

優れていた。一方結晶性ポリエチレンテレフタレートのみで射出成形したものはアセトアルデヒド含有量7.0ppmであったが、射出板ヘイズは1.2%と透明性は劣った。」

## 特許請求の範囲

結晶化度が40%以上、70%未満で、アセトアルデヒド含有量が5ppm未満であるポリエチレンテレフタレートおよび2, 6-ナフタレンジカルボン酸成分を3～20モル%共重合せしめた変性ポリエチレンテレフタレートからなり、かつ該共重合成分が全重合体混合物中0.5～5モル%を占めることを特徴とする中空成形用ポリエチレンテレフタレート化合物。